

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-204910

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>C 08 F 222/06  
2/06

識別記号

MLT  
MAX

庁内整理番号

8620-4 J  
7224-4 J

④ 公開 平成1年(1989)8月17日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全9頁)

⑥ 発明の名称 無水マレイン酸共重合体微粒子の製造方法

② 特 願 昭63-30506

② 出 願 昭63(1988)2月12日

⑦ 発 明 者	大 谷	庄 治	大阪府泉南郡阪南町鳥取1174
⑦ 発 明 者	室 井	愛 行	和歌山県和歌山市金龍寺丁4-1
⑦ 発 明 者	福 田	昌 弘	和歌山県和歌山市金龍寺丁4-1
⑦ 発 明 者	津 嶋	力 雄	和歌山県和歌山市秋葉町4-21
⑦ 出 願 人	花 王 株 式 会 社		東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
⑦ 代 理 人	弁理士 古 谷 啓		

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

無水マレイン酸共重合体微粒子の  
製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 無水マレイン酸(a)及びこれと共重合可能な1種または2種以上の油溶性ビニル系単量体(b)を、それらの単量体を溶解するが、得られる共重合体は溶解しない溶媒中でラジカル共重合させるに際し、無水マレイン酸(a) 100重量部に対して、カルボン酸基、水酸基、スルホン酸基、アミド基及びアミノ基から選ばれる極性基を有する親水性ビニル系単量体(c) 0.1~20重量部の存在下に共重合を行うことを特徴とする無水マレイン酸共重合体微粒子の製造方法。
2. 無水マレイン酸(a)及びこれと共重合可能な1種または2種以上の油溶性ビニル系単量体(b)を、それらの単量体を溶解するが、得られる共重合体は溶解しない溶媒中でラジカル共

重合させるに際し、無水マレイン酸(a) 100重量部に対して、数平均分子量100,000以下の親水性重合体(d) 0.1~20重量部の存在下に共重合を行うことを特徴とする無水マレイン酸共重合体微粒子の製造方法。

3. 無水マレイン酸と共重合可能な油溶性ビニル系単量体が、炭素数2~22のオレフィン、スチレン系単量体、炭素数1~22のアルキル基をもつアルキルビニルエーテル及び炭素数2~22の脂肪族カルボン酸のビニルエステルからなる群から選ばれるものである請求項1又は2記載の無水マレイン酸共重合体微粒子の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、無水マレイン酸共重合体微粒子の製造方法に関するものであり、さらに詳しくは、無機粒子または有機粒子を水系媒体中に分散させる際に添加することにより、徐々に水中に溶け出して分散効果を発揮する徐放性分散剤等の

用途に好適な、無水マレイン酸共重合体微粒子の製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

無水ジカルボン酸基を有する重合体は、水の存在する系中に添加した場合、徐々に無水酸基が加水分解してカルボン酸基となり、重合体が水溶性を得て系中に溶け出し得るため、徐放性物質として、多方面での応用が考えられている。このような徐放性物質の利用は、例えば薬効を長時間保持させるための医薬・農薬分野での研究が目まじしいが、一方ではコンクリートの流動性を長時間保持させるためのセメント混和剤、すなわちスランブロス防止剤等としても注目されている。

従来より、オレフィン-無水マレイン酸共重合体の水溶性塩がセメント混和剤として知られている（特開昭51-101024号公報等）が、例えば、特開昭60-16851号公報、特開昭61-26543号公報等には、炭素数2～8のオレフィンと無水マレイン酸との共重合体そのものをセメント

配合物に添加することにより、セメント配合物の流動性を長時間保持し、しかも流動性を一定に保ち、その結果セメント配合物の施工性、作業性を著しく改善しうることが示されている。セメント配合物中のセメント粒子は、通常、水和反応による化学的凝集と、粒子間引力による物理的凝集とにより、徐々に流動性を失うが、このようなセメント配合物に予め上記共重合体を添加しておけば、該共重合体がセメントから溶出したアルカリによって加水分解を起こして水溶性となり、徐々に表面から水に溶け出す（徐放作用）ことによって、セメント分散性を発揮するので、セメント配合物の流動性が長時間保持されると推定されている。

この方法においては、セメント粒子の化学的・物理的凝集によるスランブロスの速度と、該無水マレイン酸共重合体の加水分解速度とのバランスが、セメント配合物のスランブロスを防止するために、最も重要な要素となるとされている。

〔発明が解決しようとする課題〕

該共重合体の加水分解速度は、その分子量及び粒径によって左右されるが、従来は特に粒径をコントロールすることによって、調節する方法がとられてきた。該共重合体が実用的な時間内に加水分解し、系中に溶解してしまうためには、該共重合体粒子の粒径は、0.1～1000 $\mu$ mの範囲が良く、好ましくは0.1～10 $\mu$ m、特に好ましくは0.1～1 $\mu$ mであるとされる。

無水マレイン酸共重合体は、一般に、溶液重合、塊状重合あるいは沈澱重合等により製造されるが、通常の方法では粒径20 $\mu$ m～数ミリの凝集体または塊状物として得られるため、これを湿式または乾式の粉砕法にて所望の粒径まで細粒化する必要がある。しかしながら、上述のような粒径まで粉砕を行うことは、例えば湿式のサンドミル等でいかに効率良く、粉砕が行われたとしても、多大のエネルギーを要し、製造コストの増加要因となる。

一方、このような粉砕法に対して、分散剤の

存在下に沈澱重合を行う方法がある。すなわち、単量体を溶解しうることが得られる重合体は溶解しない溶媒中で、適当な分散剤の存在下に重合を行わしめることにより、直接、粒径がコントロールされた重合体粒子を一次粒子として得ることが可能である。この方法によれば、粒径及び粒径分布のコントロールの他に、反応器壁への付着防止、粒子の凝集防止を図ることもできる。この方法においては、使用される分散剤が重合体粒子の本来の性質を損なわないことが望ましいが、一般に、該分散剤が重合体粒子の表面を覆う、または内部に取り込まれる結果、重合体の加水分解を阻害してしまう場合が多い。

本発明の目的は、上記従来の粉砕法及び沈澱重合法における課題を解決することにより、重合体粒子本来の性質を保持しながら、加水分解速度（徐放速度）を任意に調節することのできる無水マレイン酸共重合体微粒子を製造する方法を提供することである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、上記の課題を解決するために、鋭意検討を重ねた結果、無水マレイン酸及びこれと共重合可能な油溶性ビニル系単量体を共重合させるに際し、親水性ビニル系単量体あるいは親水性重合体の存在下に、沈澱重合させることにより、上記目的が達成されることを見出し、本発明を完成させるに至った。

即ち、本発明は、無水マレイン酸(a)及びこれと共重合可能な1種または2種以上の油溶性ビニル系単量体(b)を、それらの単量体を溶解するが、得られる共重合体は溶解しない溶媒中でラジカル共重合させるに際し、無水マレイン酸(a) 100重量部に対して、カルボン酸基、水酸基、スルホン酸基、アミド基及びアミノ基から選ばれる極性基を有する親水性ビニル系単量体(c) 0.1～20重量部の存在下に共重合を行うことを特徴とする無水マレイン酸共重合体微粒子の製造方法を提供するものである。

また、本発明は、無水マレイン酸(a)及びこれと共重合可能な1種または2種以上の油溶性ビ

ニル系単量体(b)を、それらの単量体を溶解するが、得られる共重合体は溶解しない溶媒中でラジカル共重合させるに際し、無水マレイン酸(a) 100重量部に対して、数平均分子量100,000以下の親水性重合体(d) 0.1～20重量部の存在下に共重合を行うことを特徴とする無水マレイン酸共重合体微粒子の製造方法をも提供するものである。

以下に本発明について詳細に説明する。

本発明において、無水マレイン酸(a)と共重合可能な油溶性ビニル系単量体(以下、共単量体という)(b)としては、炭素数2～22のオレフィン、スチレン系単量体、炭素数1～22のアルキル基を持つアルキルビニルエーテル、炭素数2～22の脂肪族カルボン酸のビニルエステルから選ばれるものが好ましい。

炭素数2～22のオレフィンの具体例としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、2-ペンテン、1-ヘキセン、シクロペンテン、2-メチ

ル-1-ブテン、シクロヘキセン、2-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、2-エチル-1-ブテン、ジイソブチレン、1-デセン、1-ドデセン、1-オクタデセンなど、直鎖または分枝のオレフィンが挙げられる。

スチレン系単量体の具体例としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、クロルメチルスチレンなどが挙げられる。

また、炭素数1～22のアルキル基を持つアルキルビニルエーテルの具体例としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、ステアリルビニルエーテルなどが挙げられる。

炭素数2～22の脂肪族カルボン酸のビニルエステルの具体例としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等が挙げられる。

本発明においては、これら共単量体の1種または2種以上を無水マレイン酸と共重合させる

が、上記に例示したものの中でも、炭素数2～8の低級オレフィン、スチレン系単量体、炭素数1～4のアルキル基をもつ低級アルキルビニルエーテルが好ましく用いられ、特にイソブチレン、スチレンが好適である。

本発明において、無水マレイン酸と共単量体(2種以上を用いる場合はそれらの合計量)とのモル比は、1/2～2/1の範囲であることが望ましく、より好ましくは1/1.2～1.2/1の範囲である。

本発明の第1の態様は、無水マレイン酸(a)と上記共単量体(b)との共重合を親水性ビニル系単量体(c)の存在下に行う方法である。

該親水性ビニル系単量体(c)としては、重合性かつ親水性のものであれば、特に限定はされないが、中でも、カルボン酸基、水酸基、スルホン酸基、アミド基及びアミノ基からなる群から選ばれる1種または2種以上の極性基を有するものが好ましい。

カルボン酸基を有する単量体の具体例として

は、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸などのモノまたはジカルボン酸；マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、フマル酸モノメチル、イタコン酸モノメチルなどのジカルボン酸のハーフエステルなどを挙げる事ができる。

水酸基を有する単量体の具体例としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（以下、アクリレート及びメタクリレートを併せて（メタ）アクリレートと略す）、ジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、グリセリルモノ（メタ）アクリレート、アリルアルコール、アリルアルコールのアルキレンオキサイド付加物などの末端または側鎖に水酸基を有するものを挙げる事ができる。

スルホン酸基を有する単量体の具体例として

などのジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート；4-ビニルピリジンなどのビニルピリジン類等が挙げられる。

以上の単量体のうち、特にアクリル酸、メタクリル酸、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、N-ビニルピロリドンなどが好ましい。これらの単量体は、単独または組み合わせて用いられる。

これらの親水性ビニル系単量体(c)は、無水マレイン酸(a)及びこれと共重合可能な油溶性ビニル系単量体(b)と共に一括して仕込んでよいし、また、重合反応の進行に応じて徐々に添加してもよいが、その使用量は、無水マレイン酸100重量部に対して0.1～20重量部の範囲であり、更に好ましくは0.5～10重量部の範囲である。0.1重量部よりも少ない場合は、無水マレイン酸共重合体の加水分解速度に対して、ほとんど効果を示さないし、また20重量部よりも多い場合は、無水マレイン酸共重合体本来の性能、例えばセメント分散性能を損なうので、これ以上

は、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸などが挙げられる。

アミド基を有する単量体の具体例としては、（メタ）アクリルアミド、N,N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N,N-ジエチル（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミドなどの（メタ）アクリルアミド；マレイン酸とモノエチルアミンとのハーフアミド、マレイン酸とモノプロピルアミンとのハーフアミド、イタコン酸とモノエチルアミンとのハーフアミドなどのジカルボン酸ハーフアミド；N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタムなどのN-ビニル環状アミド；マレイミド類などを挙げる事ができる。

アミノ基を有する単量体の具体例としては、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート

の添加は好ましくない。

本発明の第2の態様は、無水マレイン酸(a)と前記共単量体(b)との共重合を親水性重合体(d)の存在下に行う方法である。

該親水性重合体(d)としては、前記本発明の第1の態様の中に記載した親水性ビニル系単量体(c)の重合体または共重合体の他、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等の親水性セルロース誘導体、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ゼラチン等を挙げる事ができ、これらの中でも特にポリエチレングリコール、ポリ（メタ）アクリル酸、ポリビニルピロリドン、ポリヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド等が好ましい。これらの重合体は単独または組み合わせて用いることができる。

これらの親水性重合体(d)は、無水マレイン酸(a)及びこれと共重合可能な油溶性ビニル系単量体(b)と共に一括して仕込んでよいし、重合反

応の進行に応じて徐々に添加してもよく、更には、無水マレイン酸の共重合に先立って、共重合溶媒中で前記親水性ビニル系単量体を重合させることにより、共重合反応系に存在させることもできる。

その使用量は、無水マレイン酸 100重量部に対して0.1～20重量部の範囲であり、更に好ましくは0.5～10重量部の範囲である。0.1重量部よりも少ない場合は、無水マレイン酸共重合体の加水分解速度に対して、ほとんど効果を示さないし、また20重量部よりも多い場合は、無水マレイン酸共重合体本来の性能、例えばセメント分散性能を損なうので、これ以上の添加は好ましくない。

また、これらの親水性重合体(d)は、数平均分子量が100,000以下のものであり、好ましくは50,000以下、更に好ましくは10,000以下である。数平均分子量が100,000を越えると、共重合溶媒に対する溶解性が乏しくなり、好ましくない。これらの親水性重合体は該溶媒に均一に溶解も

しくは分散するものが望ましく、外観上濁りを生ずるものでも均一に分散しておれば使用可能である。

本発明の方法に用いられる、無水マレイン酸(a)及びこれと共重合可能な油溶性ビニル系単量体(b)を溶解するが、得られる共重合体は溶解しない溶媒としては、ベンゼン、キシレン、トルエン、エチルベンゼン、*n*-または $\alpha$ -ブチルベンゼン、イソプロピルベンゼン等の芳香族系溶媒、及び酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、プロピオン酸メチル等の低級エステル系溶媒が挙げられ、これらは単独でも2種類以上を混合しても用いるが、特にトルエン、イソプロピルベンゼン、エチルベンゼン等のアルキルベンゼン類が好ましい。これらの溶媒の量は、得られる共重合体の濃度が5～35重量%になるように使用するのが好ましい。

本発明に用いられるラジカル重合開始剤としては、キュメンヒドロパーオキシド、 $\alpha$ -ブチルヒドロパーオキシド、ベンゾイルパーオ

キシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、ラウロイルパーオキシド、 $\alpha$ -ブチルパーオキシベンゾエート、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過酸化物、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ系の開始剤等が挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。

これら重合開始剤の使用量は、無水マレイン酸に対し、0.1～20モル%が好適である。

本発明において、重合に当たっては、分散剤を用いなくても行えるが、適当な分散剤を用いた方が、生成する共重合体粒子の粒径、粒径分布のコントロールが可能であり、また凝集が防止でき、エネルギー消費の多い粉碎工程を全く必要としない点で好ましい。

分散剤の例としては、炭素数20以上のオレフィンと無水マレイン酸との共重合体、炭素数2～8のオレフィンと無水マレイン酸との共重合体の高級アルコールハーフエステル、アルケニ

ルコハク酸、エチレン/ビニルエステル共重合体あるいは、例えばスチレン/メタクリロイルエチルトリメチルアンモニウムメトサルフェート(モル比1/0.05)共重合体、メタクリル酸ラウリル/メタクリロイルエチルジメチルオクチルアンモニウムブロマイド(モル比1/0.03)共重合体などの親油性単量体とカチオン基を有する単量体との共重合体、エチルセルロース等の油溶性セルロース誘導体、長鎖3級アミン類などを挙げることができる。

これら分散剤は、通常、無水マレイン酸 100重量部に対して0.05～20重量部の範囲で適宜使用される。

上記分散剤は重合の初期から反応系中に存在させておくのが良いが、重合開始剤及び単量体は重合の初期にまとめて一括添加しても良いし、重合の進行に伴い、徐々に添加しても良い。

重合温度は、使用する重合開始剤の分解温度や、使用する溶媒の沸点に合わせて選択されるが、通常は30～150℃、好ましくは40～100℃

の範囲で行われる。重合温度が低すぎると重合速度の低下をきたし、高すぎると生成する共重合体が反応器壁に付着し易くなったり、塊状となり易くなる。

重合反応の時間は、通常1～15時間の範囲で適宜設定される。

また、反応は加圧状態で行ってもよいし、共単量体をそのまましくは溶液として滴下しながら、またはガス状の単量体であれば、これを吹き込みながら、常圧下で行ってもよい。

このようにして、沈澱重合を行うことにより、目的とする無水マレイン酸共重合体微粒子が得られる。

本発明の方法により得られる無水マレイン酸共重合体の平均分子量は通常約200,000以下であるが、分子量の調節はモノマー濃度、開始剤の使用量、重合温度等の条件設定によっても行えるし、通常用いられる連鎖移動剤、例えばラウリルメルカプタン、イオウ等のイオウ系化合物、芳香族アミン、脂肪族アミン等の窒素系化

合物、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化合物などの存在下に重合を行う方法によっても可能である。

本発明により得られる無水マレイン酸共重合体微粒子の粒径は、用いられる単量体、溶媒、重合開始剤、分散剤等の種類及び量、反応条件によって変化するが、通常0.1～10 $\mu$ mの範囲内である。反応終了後、適宜、分離、乾燥等の操作を施すことにより、目的とする共重合体微粒子を得ることができる。

#### 〔作用〕

こうして得られた無水マレイン酸共重合体微粒子は、従来の無水マレイン酸共重合体と異なり、その加水分解速度を任意に調節することができるものであった。共重合反応系に存在させる親水性ビニル系単量体又は親水性重合体の量が多くなる程、得られる共重合体の加水分解速度を速くすることができた。

このような効果の発現の機構は必ずしも明らかでないが、親水性ビニル系単量体又は親水性

重合体を用いない場合に比べて、本発明で得られる共重合体微粒子は親水性が増しており、水とのなじみが良く、加水分解が促進されるものと推定される。

親水性ビニル系単量体は、無水マレイン酸と共単量体との共重合に関与して、共重合体鎖中に組み込まれることもあるし、それ自身が反応系中で単独重合し、結果的に共重合体粒子中に取り込まれることもあると思われる。

また、親水性重合体も何らかの形で共重合体粒子中に取り込まれ、該共重合体の加水分解を促進する作用を発揮するものと推定される。

#### 〔発明の効果〕

以上、詳細に説明した通り、本発明により得られる無水マレイン酸共重合体微粒子は、従来技術における課題を解決し、更にその加水分解速度を任意にコントロールできるものである。

これによって、用途に応じて適当な加水分解速度を付与することが可能となり、例えば前述のコンクリート用スランブロス防止剤として使

用する場合には、従来法により得られる共重合体では約1 $\mu$ m以下にまで相当細かく粉碎しなければ満足の行く性能を発揮できなかったが、本発明の方法により得られる共重合体微粒子は、従来よりも粒径が大きくても、充分な徐放性を与えることができ、またその速度を任意にコントロールできる。

更に、医薬、農薬等、徐放性が重要な因子となる分野へも応用の可能性が大きい。

#### 〔実施例〕

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。尚、例中の「部」は「重量部」である。

#### 実施例－1

攪拌装置、ガス導入管、温度計、冷却管を備え、冷却管の先にはガスバッグのついた1ℓセパラブルフラスコに、トルエン 607部、無水マレイン酸68.6部、アクリル酸1.5部及び分散剤として、スチレン／メタクリロイルエチルトリ

メチルアンモニウムメトサルフェート（モル比1/0.05）共重合体3.4部を入れ、窒素雰囲気中攪拌下に、70℃まで昇温した。重合開始剤として2,2'-アゾビスイソブチロニトリル6.8部を添加し、続いて別に用意したボンベから、イソブチレンガスをガス導入管から溶液中に導いた。反応温度を70℃に保ったまま、イソブチレンガスを3時間で45部（無水マレイン酸に対するモル比1.14）を連続的に吹き込んだ。イソブチレンガスの導入開始後、溶液はすぐに白濁し、またガスバグは膨らまないため、ガスが溶液に効率よく吸収され、重合反応が起こっていることがわかった。ガス吹き込み終了後、さらにその温度で3時間攪拌下に熟成した後、冷却した。ポリマーの沈殿物を含んだスラリー状の反応液を取り出し、濾過、乾燥して103部の白色粉末を得た。

得られた共重合体微粒子を水に分散し、NaOHで当量中和して水溶液とした後、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで分子量を測定し

たところ、重量平均分子量8,300（ポリスチレンスルホン酸Na換算）であった。

一方、得られた共重合体微粒子を電子顕微鏡で観察したところ、きれいな球状単分散粒子が生成しているのが観察された。また、これを水に分散し、光透過型遠心沈降粒度分布測定器（鶴島津製作所製 SACP-3）で粒径及び粒径分布を測定したところ、粒径0.45 $\mu$ mの位置に単一ピークが現れ、ほとんど凝集体を形成していないことがわかった。

更に、得られた共重合体微粒子について下記の(1)及び(2)の方法により加水分解性を評価し、結果を表-1に示した。

#### (1) 中性条件下での加水分解性テスト

得られた共重合体微粒子をイオン交換水中に分散し、該共重合体微粒子が30重量%含まれるスラリーを得た。このスラリーを50ccのスクリュウ管に約8分目になるように入れ、密閉して、40℃の恒温槽に静置した。初期pHは5前後であった。120時間後サンプルを取

り、電位差滴定法により未分解の無水マレイン酸単位の量を求め、加水分解率を算出した。

#### (2) アルカリ条件下での加水分解性テスト

0.052 モル/l のNaOH水溶液 100 g中に上記(1)と同じスラリーを0.33 g入れて分散し、攪拌下に20℃に保った。20分後のポリマーの加水分解率を、濁度測定により求めた。すなわち、加水分解前の濁度及び完全に加水分解したときの溶液の濁度を別途測定しておき、比例計算により加水分解率を算出した。濁度計は、光透過型遠心沈降粒度分布測定装置

（鶴島津製作所製 SACP-3）付属のものを用いた。

#### 実施例-2～4

実施例-1において、アクリル酸1.5部を、アクリル酸5.0部（実施例-2）、アクリル酸0.8部（実施例-3）、2-ヒドロキシエチルアクリレート1.5部（実施例-4）に置き換え、他は実施例-1と同様にして、イソブチレンと無水マレイン酸の共重合を行った。得られた共

重合体微粒子について実施例-1と同様に分析を行い、結果を表-1に示した。

#### 実施例-5

実施例-1において、分散剤のステレン/メタクリロイルエチルトリメチルアンモニウムメトサルフェート（モル比1/0.05）共重合体を1.5部用いる以外は同じ条件にて共重合を行った。得られた共重合体微粒子について、実施例-1と同様に分析を行い、結果を表-1に示した。

#### 比較例-1

実施例-1において、アクリル酸を添加せずに、他は全く実施例-1と同様にして、イソブチレンと無水マレイン酸の共重合反応を行った。得られた共重合体微粒子を同様な方法で評価し、結果を表-1に示した。

表 - 1

	親水性単量体 添加量 対無水マレイン酸 100部	平均粒径 ( $\mu$ m)	重量平均 分子量 (GPC)	加水分解率 (%)	
				中性条件 (40℃, 120hr)	アルカリ条件 (20℃, 20分)
実施例 -1	アクリル酸 (2.2部)	0.45	8,300	68	85
実施例 -2	アクリル酸 (7.3部)	0.50	7,800	82	93
実施例 -3	アクリル酸 (1.2部)	0.44	7,500	51	65
実施例 -4	2-ヒドロキシ エチルアクリ レート (2.2部)	0.40	8,100	55	71
実施例 -5	アクリル酸 (2.2部)	2.3	8,500	44	56
比較例 -1	なし	0.50	7,800	15	18

表1の結果から明らかなように、アクリル酸の添加量が多いほど、得られた共重合体微粒子の加水分解性は良くなっていた。

## 比較例-2

攪拌装置、圧力ゲージ、ガス導入口のついた

に、他は全く同様にして、イソブチレンと無水マレイン酸との共重合反応を行った。得られたブロック状のポリマー塊を同様にしてコーヒーマル及びサンドミルで粉砕し、粒径の異なる共重合体微粒子を得た。これらについても同様の評価を行い、結果を表-2に示した。

表 - 2

	親水性単量体 (添加量 対無水マレイン酸 100部)	サンドミル 粉砕時間 (hr)	平均粒径 ( $\mu$ m)	重量平均 分子量 (GPC)	加水分解率 (%)	
					中性条件 (40℃, 120hr)	アルカリ条件 (20℃, 20分)
比較例 -2	アクリル酸 (2.2部)	0.5	5.1	10,500	15	17
		1.0	1.1	"	42	50
		3.0	0.56	"	72	88
比較例 -3	なし	0.5	3.8	9,800	3	1'
		1.0	0.95	"	18	21
		3.0	0.51	"	35	47

比較例-2に見られるように、溶液重合法により得た共重合体は、実施例と同等の加水分解

1.2オートクレーブ中に、アセトン607部、無水マレイン酸68.6部、アクリル酸1.5部、ジメチルアニリン3.0部、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル6.8部を入れ、窒素置換後別に用意したボンベから、イソブチレン45部をオートクレーブ中に注入した。注入後、徐々に70℃まで昇温し、その後70℃～80℃の温度で6時間重合反応を行った。圧力は約3kg/cm<sup>2</sup>から徐々に低下した。反応後、冷却、脱気して、ポリマーを含んだ赤褐色のアセトン溶液を取り出した。溶媒をエバポレータにて除去後、減圧乾燥して、ブロック状のポリマー塊を得た。このポリマーをコーヒーマルで粉砕後、水に分散し、30%のスラリー状態で、サンドミルにより湿式粉砕を行った。サンドミル粉砕開始後、0.5時間、1時間、3時間で各々サンプリングし、得られた共重合体微粒子についてそれぞれ実施例-1と同様に分析を行い、結果を表-2に示した。

## 比較例-3

比較例-2において、アクリル酸を添加せず

性を得るには1時間以上のサンドミル粉砕が必要であった。

## 実施例-6

攪拌装置、温度計、冷却管を備えた1.2セブラブルフラスコに、トルエン607部、アクリル酸1.5部、重合開始剤として2,2'-アゾビスイソブチロニトリル6.8部を添加し、窒素雰囲気中攪拌下に、70℃まで昇温し、この温度に5時間保った。更に100℃まで昇温し、1時間攪拌を続けた。室温まで冷却し、フラスコにガス導入口管を取りつけ、冷却管の先にガスバッグを装着した。フラスコ中の溶液を一部取り出し、別途分析したところ、数平均分子量2,300のポリアクリル酸が生成していた。

フラスコ中のポリアクリル酸溶液に無水マレイン酸68.6部及び分散剤としてスチレン/メタクリロイルエチルトリメチルアンモニウムメトサルフェート(モル比1/0.05)共重合体3.4部を加え、窒素雰囲気中攪拌下に70℃まで昇温した。重合開始剤として2,2'-アゾビスイソブ



チロニトリル6.8部を添加し、以下は実施例-1と全く同様にイソブチレングスを溶液中に吹き込み、イソブチレンと無水マレイン酸の共重合反応を行った。

得られた共重合体微粒子について、実施例-1と同様に分析を行い、結果を表-3に示した。  
実施例-7

実施例-1においてアクリル酸1.5部をポリエチレングリコール(数平均分子量1,000)1.5部とする以外は実施例-1と全く同様の方法でイソブチレンと無水マレイン酸の共重合反応を行った。得られた共重合体微粒子を同様の方法で評価し、結果を表-3に示した。

表 - 3

	親水性重合体 (添加量 対無水マレイン 酸 100部)	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	重量平均 分子量 (GPC)	加水分解率 (%)	
				中性条件 (40°C, 120Hr)	アルカリ条件 (20°C, 20分)
実施例-6	ポリアクリル酸 (2.2部)	0.62	8,700	61	73
実施例-7	ポリエチレングリコール (2.2部)	0.65	9,300	56	72

## 実施例-8

実施例-1において、ガス導入管及びガスバッグを使用せず、代わりに滴下ロートを備えつけ、イソブチレングス45部の代わりにスチレン72.8部を3時間で連続的に滴下する以外は実施例-1と全く同様にしてスチレンと無水マレイン酸の共重合を行った。

140部の白色粉末が得られ、これについて実施例-1と同様に分子量および粒径の分析を行ったところ、重量平均分子量9,300、粒径は0.41 $\mu\text{m}$ であり、ほとんど凝集物のない単分散粒子であった。更に同様の方法で加水分解性を評価し結果を表-4に示した。

## 比較例-4

実施例-8において、アクリル酸を添加せずに、他は全く同様にして、スチレンと無水マレイン酸の共重合反応を行った。得られた共重合体微粒子を同様の方法で評価し、結果を表-4に示した。

表 - 4

	親水性単量体 (添加量 対無水マレイン 酸 100部)	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	重量平均 分子量 (GPC)	加水分解率 (%)	
				中性条件 (40°C, 120Hr)	アルカリ条件 (20°C, 20分)
実施例-8	アクリル酸 (2.2部)	0.41	9,300	32	40
比較例-4	なし	0.46	9,700	3	9

出願人代理人 古 谷 肇

T 2/39

2/39/1

DIALOG(R) File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat  
(c) 2002 EPO. All rts. reserv.

8837384

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 1204910 A2 890817 <No. of Patents: 001>

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date
JP 1204910	A2	890817	JP 8830506	A	880212 (BASIC)

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 8830506 A 880212

PATENT FAMILY:

JAPAN (JP)

Patent (No,Kind,Date): JP 1204910 A2 890817

MANUFACTURE OF FINELY DIVIDED PARTICLE OF MALEIC ANHYDRIDE COPOLYMER  
(English)

Patent Assignee: KAO CORP

Author (Inventor): OTANI SHOJI; MUROI YOSHIYUKI; FUKUDA MASAHIRO;  
TSUSHIMA RIKIO

Priority (No,Kind,Date): JP 8830506 A 880212

Applic (No,Kind,Date): JP 8830506 A 880212

IPC: \* C08F-222/06; C08F-002/06

CA Abstract No: ; 112(10)078211V

Derwent WPI Acc No: ; C 89-281406

JAPIO Reference No: ; 130510C000085

Language of Document: Japanese

1/9/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

008016294

WPI Acc No: 1989-281406/198939

XRAM Acc No: C89-124592

Maleic anhydride copolymer fine granules prodn. - by  
radical-copolymerising maleic anhydride and vinyl comonomers in presence  
of hydrophilic vinyl monomers, etc.

Patent Assignee: KAO CORP (KAOS )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 1204910	A	19890817	JP 8830506	A	19880212	198939 B

Priority Applications (No Type Date): JP 8830506 A 19880212

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 1204910	A	9		

Abstract (Basic): JP 1204910 A

Maleic anhydride (MA) copolymer fine granules are produced by  
radical-copolymerising (a) maleic anhydride and (b) one or more  
oil-soluble vinyl comonomers in the presence of (c) hydrophilic vinyl  
monomers contg. polar gp. selected from carboxylic acid, OH, sulphonic  
aid, amide and amino gps. in amts. of 0.1-20 pts.wt. to 100 pts.wt. of  
(a) in (d) solvents dissolving (a) and (b) and not dissolving the  
copolymers formed.

Pref. (b) include 2-22 C olefins, styrene monomers, 1-22 C alkyl  
gp.-contg. alkylvinyl ethers and vinyl esters of 2-22 C aliphatic  
carboxylic acids.

USE/ADVANTAGE - The MA copolymer fine granules are used as  
gradually-dispersing agents and cement compounding agents for  
maintenance of fluidity of concrete (slump loss inhibitors) The  
hydrolysis velocity of the MA copolymer fine granules can be controlled  
arbitrarily.

Title Terms: MALEIC; ANHYDRIDE; COPOLYMER; FINE; GRANULE; PRODUCE; RADICAL;  
COPOLYMERISE; MALEIC; ANHYDRIDE; VINYL; COMONOMER; PRESENCE; HYDROPHILIC;  
VINYL; MONOMER

Derwent Class: A14; A35; F09; G03; L02

International Patent Class (Additional): C08F-002/06; C08F-222/06

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A02-A03; A04-F05; A10-B04; A12-R01A; L02-D14E

Plasdoc Codes (KS): 0030 3003 0037 0038 0203 3002 0206 0226 0230 0242 0251

0258 0265 0272 0279 0293 0306 0405 0412 0502 3062 0790 0797 0804 0811

0874 0881 1411 1418 2023 2024 2066 2116 2123 2272 2280 2318 2386 2394

2541 3250 2575 2585 2589 2609 2733 3275

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 014 02& 034 04& 041 046 047 05- 050 051 052 053 054 055 056 066 067  
068 069 070 074 075 076 077 081 086 091 092 093 104 105 106 13- 155  
157 264 265 27& 28& 311 316 318 334 342 355 393 402 408 409 417 50&  
516 518 52& 532 533 535 537 541 546 549 575 58& 583 589 623 624 626  
679 691 698 721 726

Derwent Registry Numbers: 0426-U

?